

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-233631

⑬ Int. Cl.⁵
 C 07 C 31/20
 B 01 J 23/72
 C 07 C 27/04
 C 07 D 307/08
 // C 07 B 61/00

識別記号

府内整理番号

B 8827-4H

3 0 0

7822-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製法

⑯ 特 願 平1-53740

⑰ 出 願 平1(1989)3月8日

⑱ 発 明 者 鈴 木 貞 勝 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 稲 垣 裕 之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 上 野 広 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 東燃料株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明細書

1. 発明の名称

1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製法

2. 特許請求の範囲

(1) 銅およびアルミニウムを含む固体触媒の存在下で、無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、気相で接触水素化することを特徴とする1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製法に関し、さらに詳しくは、無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、触媒の存在下に気相で接触水素化して1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造する方法に関する。

従来の技術

1, 4-ブタンジオールはポリブチレンテレ

フタレート樹脂やポリウレタン樹脂などの原料として有用な化合物である。従って、1, 4-ブタンジオールの安価でかつ効率のよい製法の開発が強く望まれている。

従来公知である、無水マレイン酸および/または無水コハク酸またはそれらの誘導体の接触水素化による、アーブチロラクトンまたは1, 4-ブタンジオールの製法としては、以下のようなものが開示されている。

(イ) 無水マレイン酸または無水コハク酸などを亜鉛-銅-クロムからなる触媒を用い、気相にて接触水素化するアーブチロラクトンの製法(特公昭44-32567号公報)。

(ロ) 無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、酸化銅-酸化ベリリウム-酸化亜鉛還元触媒存在下に、気相で接触水素化することによるアーブチロラクトンの製法(特公昭47-23294号公報)。

(ハ) 無水マレイン酸および/またはマレイン酸をVII族およびVIII族の元素または化合物を

含む触媒の存在下に、液相で水添することによる1, 4-ブタンジオールの製法（特開昭51-133212号公報）。

(ii) マレイン酸ジエステルまたはフマル酸ジエステルなどを亜クロム酸銅触媒の存在下に、気相で水素添加分解して、1, 4-ブタンジオールを製造する方法（特開昭61-22035号公報、特表昭62-501702号公報）などである。

また、本発明者らも、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を酸化銅－酸化亜鉛触媒の存在下に、気相にて接触水素化を行うことによる1, 4-ブタンジオールの製法を提案している（特願昭63-175062号）。

一方、テトラヒドロフランもポリテトラメチレングリコールなどの原料およびポリ塩化ビニルやポリウレタンなどの溶剤として有用な化合物であり、1, 4-ブタンジオールとともに、安価でかつ効率のよい製造法の開発が望まれている。

ロフランおよび1, 4-ブタンジオールの製法を提案している（特願昭63-313760号）。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記に開示された1, 4-ブタンジオールの製法では、以下のような問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を触媒の存在下、気相で接触水添する方法においては、本発明者らが提案した方法を除いて、ターブチロラクトンしか生成せず、目的とする1, 4-ブタンジオールが得られないという問題点があった。また、無水マレイン酸および／またはマレイン酸を触媒の存在下、液相で水添する方法においては約200kg/cm²という高圧を必要とし、従って膨大な設備費および運転費が必要であるという問題点があった。さらに、マレイン酸ジエステルなどを触媒の存在下で、気相で水添分解する方法においては、上記のような高圧は必要としないが、無水マレイン酸をジエステル化する工程

従来公知である、無水マレイン酸および／または無水コハク酸などの接触水素化によるテトラヒドロフランの製法としては、以下のようなものが開示されている。

(i) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸および／またはターブチロラクトンなどを銅系触媒および脱水触媒の混合触媒の存在下に、気相で、水添、脱水することによるテトラヒドロフランの製法（特公昭48-30272号公報）。

(ii) 無水マレイン酸および／または無水コハク酸などをパラジウム、コバルトおよびニオブからなる固体触媒の存在下に、液相で水素化することによるターブチロラクトンおよび／またはテトラヒドロフランの製法（特開昭62-111975号公報）などである。

また、本発明者らも、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を、銅、クロムおよびマンガンを含む固体触媒の存在下に、気相にて接触水素化を行うことによるテトラヒド

が必要となりプロセスが極めて複雑になるという問題点があった。すなわち、モノエステルをジエステルに変換する反応は平衡反応であるため、充分に反応を進行させるためには2段階の反応工程が必要となり、モノエステル化の工程を含めると3段階の反応工程の追加が必要である。

一方、上記に開示されたテトラヒドロフランの製法では、以下のようないくつかの問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸などを銅系触媒および脱水触媒の混合触媒の存在下で、テトラヒドロフランを製造する方法においては、3つの反応帯域に分けて水添、脱水を行う必要があるため、反応装置が複雑となるとともに、プロセスが複雑化するという問題点があった。また、パラジウム、コバルトおよびニオブからなる触媒を用いる方法では、液相で水素化反応を行うため高圧を必要とするうえに、ターブチロラクトンを多量に副生するという問題点があった。

また、従来、無水マレイン酸および／または

無水コハク酸の気相における接触水素化による
1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフ
ランの併産方法は本発明者らが既に提案した以
外には、知られていなかった。

本発明は無水マレイン酸および/または無水
コハク酸から1, 4-ブタンジオールおよびテ
トラヒドロフランを製造するに際し、設備費お
よび運転費が高い、プロセスが複雑化するとい
う従来技術に伴う問題点を解決しようとするも
のであり、1, 4-ブタンジオールおよびテト
ラヒドロフランの安価でかつ効率のよい併産方
法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

発明の要旨

本発明者らは、無水マレイン酸および/または無水コハク酸の直接水添を低圧下で行って、1, 4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランが製造できうればそのメリットは大きいと
考え、その気相水添法を種々検討した。

また、従来、無水マレイン酸および/または

ミニウム化合物を溶解し、加温攪拌下に炭酸ナ
トリウム水溶液を溶液が中性になるまで滴下混
合し、得られた固体を濾過により、回収し、乾
燥、焼成工程を経た後、成形機を用いて所定の
形状に成形することにより調製する。この調製
法では酸化銅-酸化アルミニウム触媒が得られ
る。

本発明の触媒の還元は、たとえば、2容量%
の水素を含む窒素ガスを触媒に対して、常温・
常圧換算でのガス空間速度(G.H.S.V.、以下、
G.H.S.V.は、すべて常温・常圧換算値で示す。)
2400時間⁻¹程度で数十kg/cm²Gの加圧下に
170℃にて1昼夜流通後、さらに水素濃度を
徐々に上げ100容量%として、触媒床温度
200℃にて数時間流通することにより処理を行
う。

溶 媒

本発明で用いられる溶媒は特に限定しないが、
たとえば、アーブチロラクトン、テトラヒドロ
フラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、

無水コハク酸の気相水添においてアーブチロラ
クトンしか得られていないのは、いずれも低い
水素/原料比かつ常圧近辺で反応を行っている
ためであると考え、従来より高い水素/原料比
および気相を保てる範囲内の加圧下で水素化反
応を行ったところ高収率で1, 4-ブタンジオ
ールおよびテトラヒドロフランを併産しうるこ
とを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は無水マレイン酸および/
または無水コハク酸を接触水素化して1, 4-
ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製
造する方法において、銅およびアミニウムを
含む固体触媒の存在下に、気相で反応を行
うことを特徴とする1, 4-ブタンジオールおよび
テトラヒドロフランの製法に関するものである。

触 媒

本発明で用いられる触媒は、通常は予め酸化
銅-酸化アルミニウム触媒を還元したものであ
る。このような触媒は、たとえば水に硝酸銅等
の銅化合物および硝酸アルミニウムなどのアル

ミニウム化合物を溶解し、加温攪拌下に炭酸ナ
トリウム水溶液を溶液が中性になるまで滴下混
合し、得られた固体を濾過により、回収し、乾
燥、焼成工程を経た後、成形機を用いて所定の
形状に成形することにより調製する。この調製
法では酸化銅-酸化アルミニウム触媒が得られ
る。

接觸条件

無水マレイン酸および/または無水コハク酸
と水素ガスとの混合気体と触媒との接觸は、従
来から知られている方法の中から適宜選択でき
る。たとえば、混合気体と接觸とを固定床方式
で接觸させる方法、移動床方式で接觸させる方
法、流動床方式で接觸させる方法などを採用す
ることができる。また場合によっては、混合氣
体と触媒を回分方式で接觸させることもできる。

無水マレイン酸および/または無水コハク酸
と水素ガスとの混合気体と触媒との接觸時間は、
G.H.S.V.で1000~10000時間⁻¹、好
ましくは1500~20000時間⁻¹程度である。

本発明における反応温度は170～280℃程度であり、反応圧力は10～100kg/cm²G程度であり、無水マレイン酸および/または無水コハク酸に対する水素ガスのモル比は50～1500程度である。反応温度、反応圧力および水素ガス/原料モル比は系を気相に保ちうる範囲から適宜選択される。

但し、水素ガス/原料モル比が50未満であると、反応速度の低下みおよび炭素状物質の生成による触媒劣化を引起し易く、一方1500を超えると大量の水素をリサイクルしなければならないので経済的に不利となりいずれも好ましくない。

本発明における生成物中の1,4-ブタンジオールとテトラヒドロフランの生成比は、反応圧力および反応温度により異なるものの、一般的には、モル比でテトラヒドロフラン/1,4-ブタンジオール=1/3～100/0の範囲である。

また反応終了後の反応混合物中の1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランは公知

で40kg/cm²Gに加圧するとともに170℃に加熱した。その後、窒素気流中に水素を徐々に添加して、2容量%の水素を含む窒素ガスを40kg/cm²G、170℃、G.H.S.V. 2400時間⁻¹にて1晩流通した。さらに触媒床温度が200℃を超えないように注意しながら、水素濃度を徐々に上げ100容量%の水素とし、40kg/cm²G、200℃、G.H.S.V. 2400時間⁻¹にて2時間還元処理を行った。

上記の固定床反応器を230℃に加熱した後、無水マレイン酸のターブチロラクトン溶液（無水マレイン酸/ターフチロラクトン=1/1モル比）および水素を無水マレイン酸およびターブチロラクトンの和1モルに対し200モルの割合で40kg/cm²Gの加圧下G.H.S.V. 9600時間⁻¹の条件下で流通した。生成物はガスクロマトグラフィーにより分析し、生成物の同定はGC-MSによって行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、

の方法、たとえば蒸留などにより容易に分離できる。

発明の効果

本発明の方法により、無水マレイン酸および/または無水コハク酸から1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを1段階反応にて高収率で得ることができ、かつその製造プロセスを著しく簡略化できうる。さらに、液相水添技術と比較して、はるかに低圧下で1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを製造することができるので、設備費および運転費を低減できるという効果が得られる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

銅、アルミニウムを金属として、それぞれ36.7重量%および17.7重量%含有する市販の銅アルミニウム系酸化物触媒（日揮化学製商品名E20K2）15ccを固定床反応器（15mmφ×600mm）に充填し、窒素気流中

1,4-ブタンジオールが15.2モル%、テトラヒドロフランが82.9モル%およびn-ブタノールが1.0モル%生成した。その他にn-ブロパノールが微量生成したが、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例2

触媒の還元処理時の圧力を15kg/cm²G、反応温度を210℃、無水マレイン酸とターブチロラクトンのモル比を1/3、G.H.S.V.を3200時間⁻¹とした以外は、実施例1と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが14.8モル%、テトラヒドロフランが63.0モル%およびn-ブタノールが2.6モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例3

硝酸銅（Cu(NO₃)₂・3H₂O）48.32gおよび

硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 150.05 g を水 600 ml に溶解した。この溶液を 70 ~ 75 ℃ に保ちながら攪拌下に 1 モル/l の濃度の炭酸ナトリウム水溶液を、溶液の pH が 7.3 になるまで滴下し、その後約 80 ℃ に保って 90 分間攪拌を続けた。放冷後、得られた固体を濾別し、60 ℃ の温水約 10 l を用いて通水洗浄した。その後、120 ℃ にて空気を送りながら 12 時間乾燥し、さらに 400 ℃ にて 3 時間焼成して 34 g の固体を得た。この固体を成形、粉碎後 6 ~ 10 メッシュをふるいとり、酸化銅および酸化アルミニウムからなる固体触媒を得た。得られた触媒の銅、アルミニウムの金属としての含有量はそれぞれ 28.5 重量% および 24.5 重量% であった。

上記で調製した触媒 15 cc を用いて、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸に対し、

トラヒドロフランが 81.6 モル% およびターブチロラクトンが 14.1 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 6

実施例 3 で使用した還元触媒を用い、溶媒を使用せずに、無水マレイン酸と水素の混合気体 (1 : 600 モル比) を 220 ℃、60 kg/cm² の加圧下、G.H.S.V. 4800 時間⁻¹ の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが 20.4 モル% およびテトラヒドロフランが 76.3 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 7

無水マレイン酸のターブチロラクトン溶液の代わりに、無水マレイン酸と無水コハク酸をターブチロラクトンに溶解した溶液 (無水マレイン酸 / 無水コハク酸 / ターブチロラクトン = 3

1, 4-ブタンジオールが 0.2 モル%、テトラヒドロフランが 99.1 モル% および n-ブタノールが 0.7 モル% 生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 4

無水マレイン酸を無水コハク酸に代えた以外は、実施例 2 と同様にして触媒の還元処理および反応を行ったところ、実施例 2 とはほぼ同様の反応生成物が得られた。

実施例 5

実施例 1 で使用した還元触媒を用い、無水マレイン酸の 1,4-ジオキサン溶液 (無水マレイン酸 / 1,4-ジオキサン = 1 / 3 モル比) および水素を無水マレイン酸 1 モルに対し 800 モルの割合で、210 ℃、15 kg/cm² の加圧下、G.H.S.V. 3500 時間⁻¹ の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸に対して、1,4-ブタンジオールが 3.8 モル%、テ

/ 1 / 4 モル比) を用い、水素を無水マレイン酸、無水コハク酸およびターブチロラクトンの和 1 モルに対し 200 モルの割合で流通した以外は実施例 1 と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は 100 モル% であり、供給した無水マレイン酸と無水コハク酸の和に対して、1,4-ブタンジオールが 17.0 モル%、テトラヒドロフランが 81.7 モル% および n-ブタノールが 1.0 モル% 生成した。

代理人	内田 明
代理人	萩原 亮一
代理人	安西 篤夫

手 続 補 正 書

平成1年6月22日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第53740号
 2. 発明の名称 1,4-ブタンジオールおよびテトラヒドロフランの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号

名 称 東亜燃料工業株式会社

代表者 中原伸之

4. 代理人

平105

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル 電話(504)1894番

氏 名 弁理士(7179) 内田 明

(ほか2名)

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

特許
1. 6 22

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁下から第1行目の2番目の「VII族」を「VIII族」と訂正する。
- (2) 明細書第3頁下から第1行目の「製造法」を「製法」と訂正する。
- (3) 明細書第10頁第1行目の「1,4-ジオイサン」を「1,4-ジオキサン」と訂正する。
- (4) 明細書第11頁第9行目の「低下みおよび」を「低下および」と訂正する。
- (5) 明細書第12頁第6行目の「1段階反応」を「1段反応」と訂正する。
- (6) 明細書第13頁第12行目の「ターフチロラクトン」を「タープチロラクトン」と訂正する。
- (7) 明細書第15頁第1行目の「硝酸クロム(Cr(NO₃)₃・9H₂O)」を「硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃・9H₂O)」と訂正する。
- (8) 明細書第18頁第6行目の「無水マレイン

酸の転化率は100%を「無水マレイン酸および無水コハク酸の転化率はともに100%」と訂正する。